

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 00 123.9

**Anmeldetag:** 07. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Pyrazolylarylalkine

**IPC:** C 07 D 231/12

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'C. Müller', followed by a small, illegible stamp or mark.

### Pyrazolylarylalkine

Die vorliegende Erfindung betrifft Pyrazolylarylalkine und ihre Verwendung, ein Verfahren zur Herstellung von Pyrazolylarylalkinen sowie Zwischenprodukte.

5

Pyrazolylarylalkine haben insbesondere als Zwischenprodukte für die Herstellung von Insektiziden und Akariziden technische Bedeutung erlangt (siehe auch EP-A 571 326 und EP-A 1 219 173). Demnach können 4-Pyrazolyl-phenylalkine beispielsweise durch palladiumkatalysierte Kupplung von Phenylalkinen mit Iodpyrazolen hergestellt werden. Es ist jedoch bekannt, dass einige Phenylalkine wie beispielsweise 3,5-Bistrifluormethylphenylalkin zur spontanen und unkontrollierbaren Zersetzung neigen. In einem weiteren Aspekt lassen sich die Iodpyrazole nur in mäßigen Ausbeuten durch Iodierung der entsprechenden Pyrazole erhalten.

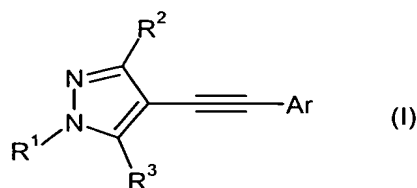
10

Es bestand daher das Bedürfnis ein Verfahren bereitzustellen, das ausgehend von einfach und in guter Ausbeute erhältlichen Edukten die sichere Herstellung von Pyrazolylalkinen ermöglicht.

15

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gefunden,

20



in der

25

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-Arylalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkyl oder Reste der Formel (II) steht



und

- 5  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy,  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryloxy,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkoxy, Chlor, Fluor, Cyano, freies oder geschütztes Formyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Fluoralkylthio,  $C_1$ - $C_{12}$ -Fluoralkoxy oder Reste der Formeln (IIIa) bis (IIIf) stehen,

10

A-B-D-E	(IIIa)	A-E	(IIIb)
A-SO <sub>2</sub> -E	(IIIc)	A-B-SO <sub>2</sub> R <sup>5</sup>	(III d)
A-SO <sub>3</sub> W	(IIIe)	A-COW	(III f)

wobei in den Formeln (II) und (IIIa) bis (IIIf)

15

A fehlt oder für einen  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_8$ -Alkenyl- oder  $C_1$ - $C_8$ -Fluoral-  
kylrest steht und

B fehlt oder für Sauerstoff, Schwefel oder NR<sup>4</sup> steht,

20

wobei

R<sup>4</sup> für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl oder  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl steht  
und

25

D für eine Carbonyl-Gruppe steht und

E für R<sup>5</sup>, OR<sup>5</sup>, NHR<sup>6</sup> oder N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub> steht,

30

wobei

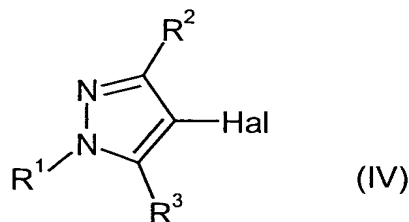
$R^5$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl oder  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl und

$R^6$  jeweils unabhängig für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl oder  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl steht oder  $N(R^6)_2$  zusammen für einen cyclischen Aminorest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen steht und

W für OH,  $NH_2$ , oder OM steht, wobei M ein Alkalimetallion, ein halbes Äquivalent eines Erdalkalimetallions, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion steht und

Ar für einen mono-, bi- oder tricyclischen aromatischen Rest mit insgesamt 5 bis 18 Ringatomen steht, wobei pro Cyclus höchstens ein Ringatom ausgewählt ist aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff und wobei der mono-, bi- oder tricyclische aromatische Rest gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiert ist, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- in einem Schritt a) die Verbindungen der Formel (IV)

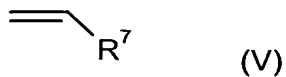


in der

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und Hal für Chlor, Brom oder Iod steht

durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (V)

- 4 -



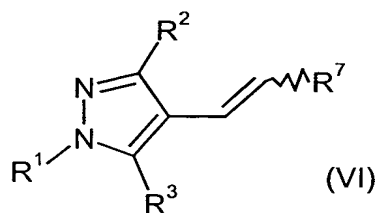
in der

5  $\text{R}^7$  für Wasserstoff, Halogen, Ar oder  $\text{COOR}^8$  steht, wobei

$\text{R}^8$  für  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{-C}_{14}\text{-Aryl}$  oder  $\text{C}_6\text{-C}_{15}\text{-Arylalkyl}$  steht

in Gegenwart eines Katalysators in Verbindungen der Formel (VI) überführt werden,

10



in der

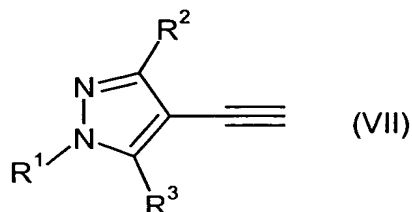
15  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^7$  jeweils unabhängig voneinander die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und

- in einem Schritt b)

20 I) für den Fall, dass  $\text{R}^7$  für Wasserstoff, Halogen oder  $\text{COOR}^8$  steht

- i) die Verbindungen der Formel (VI) gegebenenfalls nach Halogenierung durch Eliminierung in Verbindungen der Formel (VII) überführt werden

- 5 -



in der

5             $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander die vorstehend genannte Bedeutung besitzen

und

10        ii)    die Verbindungen der Formel (VII) durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (VIII)



15            in der

Ar        die vorstehend genannte Bedeutung besitzt und

20            Hal        für Chlor, Brom oder Iod steht in Gegenwart eines Katalysators in Verbindungen der Formel (I) überführt werden.

II)        und für den Fall, dass  $R^7$  für Ar steht, die Verbindungen der Formel (VI) durch Halogenierung und Eliminierung in Verbindungen der Formel (I) überführt werden.

25

Im Rahmen der Erfindung können alle oben stehenden und im Folgenden aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Restdefinitionen, Parameter

und Erläuterungen untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen in beliebiger Weise kombiniert werden.

5 **Alkyl** beziehungsweise **Alkoxy** beziehungsweise **Alkylen** beziehungsweise **Alkenylen** bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- beziehungsweise Alkoxy- beziehungsweise Alkylen- beziehungsweise Alkenylen-Rest, der gegebenenfalls weiter durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein kann. Gleiches gilt für den nichtaromatischen Teil eines Arylalkyl-Restes.

10 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl darüber hinaus beispielsweise für n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, neo-Pentyl, 1-Ethylpropyl, cyclo-Hexyl, cyclo-Pentyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 15 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl und n-Octyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl weiter darüber hinaus beispielsweise für Adamantyl, die isomeren Menthyle, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl.

20

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy steht beispielsweise für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy darüberhinaus für n-Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, neo-Pentoxy, 1-Ethylpropoxy, cyclo-Hexoxy, cyclo-Pentoxy, n-Hexoxy und n-Octoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy weiter darüber hinaus beispielsweise für Adamantoxy, die isomeren Menthoxo-Reste, n-Decoxy und n-Dodecoxy.

25

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen steht beispielsweise für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,2-cyclo-Hexylen und 1,2-cyclo-Pentylen.

30

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylen steht beispielsweise für 1,1-Ethenylen 2-Ethoxy-1,1-ethenylen und 2-Methoxy-1,1-ethenylen.

5 **Fluoralkyl** beziehungsweise **Fluoralkylen** bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl-Rest beziehungsweise Alkylen-Rest, der einfach, mehrfach oder vollständig durch Fluoratome substituiert ist und weiterhin gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Chloratome substituiert sein kann.

10 Beispielsweise steht C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkyl für Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl, Nonafluorbutyl, Heptafluorisopropyl, Perfluorooctyl, Perfluordodecyl und Perfluorhexadecyl.

15 **Aryl** steht jeweils unabhängig für einen heteroaromatischen Rest mit 5 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen, in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können, oder und vorzugsweise für einen carbocyclischen aromatischen Rest mit 6 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen.

20 Beispiele für carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen sind zum Beispiel Phenyl, Biphenyl, Naphtyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl oder Fluorenyl, heteroaromatische Reste mit 5 bis 14 Gerüstkohlenstoffatomen in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstkohlenstoffatome pro Cyclus, im gesamten Molekül  
25 mindestens jedoch ein Gerüstkohlenstoffatom, durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff, substituiert sein können, sind beispielsweise Pyridinyl, Oxazolyl, Benzofuranyl, Dibenzofuran-yl oder Chinolinyl.

30 Weiterhin kann der carbocyclische aromatische Rest oder heteroaromatische Rest mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sein, die ausgewählt sind aus der Gruppe Nitro, Cyano, Chlor, Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-



C<sub>12</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino, Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)siloxyl oder Resten der Formeln (IIIa) bis (III f) mit der vorstehend genannten Bedeutung.

- 5 **Arylalkyl** bedeutet jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl-Rest nach vorstehender Definition, der einfach, mehrfach oder vollständig durch Aryl-Reste gemäß vorstehender Definition substituiert sein kann.

- 10 Im Folgenden werden die bevorzugten Substitutionsmuster definiert:

R<sup>1</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt für Methyl.

- 15 R<sup>2</sup> steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkyl, besonders bevorzugt für Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl, Nonafluorbutyl, Heptafluorisopropyl, Perfluorooctyl, Perfluordodecyl und Perfluorhexadecyl, wobei Trifluormethyl noch weiter bevorzugt ist.

- 20 R<sup>3</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder folgende Reste, die sich unter die Formeln (IIIa) bis (III f) subsumieren lassen:

-CH<sub>2</sub>CN, -CH<sub>2</sub>COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl), -CH<sub>2</sub>COO(C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl), -CH<sub>2</sub>CONH(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl),  
 -CH<sub>2</sub>CON(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, -C(=CHOCH<sub>3</sub>)COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl),  
 C(=CHOCH<sub>3</sub>)COO(C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl), -C(=CHOCH<sub>3</sub>)CONH(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl), und  
 25 -C(=CHOCH<sub>3</sub>)CON(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>.

R<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -CH<sub>2</sub>COO(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl), wobei Methyl noch weiter bevorzugt ist.

- 30 Ar steht bevorzugt für einen Phenyl oder Pyridylrest, der nicht, einfach, zweifach oder dreifach mit Resten substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe Nitro,

Cyano, Chlor, Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino, Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)siloxyl oder Resten der Formeln (IIIa) bis (IIIf) mit der vorstehend genannten Bedeutung.

5 Ar steht besonders bevorzugt für einen Phenylrest, der nicht, einfach, zweifach oder dreifach mit Resten substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe Chlor, Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy.

10 Ar steht ganz besonders bevorzugt für einen Phenylrest, der einfach, zweifach oder dreifach mit Resten substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Fluoralkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Fluoralkylthio, wobei Fluor, Trifluormethyl, Trifluormethoxy und Trifluormethylthio weiter und Trifluormethyl noch weiter bevorzugt sind.

15

Als ganz besonders bevorzugte Reste Ar seien genannt:

3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, 2,4-Bis(trifluormethyl)phenyl, 3,4-Bis(trifluormethyl)phenyl, 3-Methyl-5-(trifluormethyl)phenyl, 4-Methyl-3-(trifluormethyl)phenyl und 2-Methyl-5-(trifluormethyl)phenyl.

20

R<sup>7</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, Brom, Chlor, COO-Methyl, COO-Ethyl, COO-Phenyl, COO-iso-Propyl und COO-tert.-Butyl.

25

Ganz besonders bevorzugte Verbindung der Formel (I) ist 4-Ethynyl-1,5-dimethyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazolyl-3,5-bis(trifluormethyl)benzol.

30

Gemäß Schritt a) erfolgt die Umsetzung von Verbindungen der Formel (IV) zu Verbindungen der Formel (VI) durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (V) in Gegenwart eines Katalysators. Die Verbindungen der Formel (V) sind literaturbekannt oder analog zu literaturbekannten Verfahren herstellbar. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Verbindungen der Formel (V),

in denen R<sup>7</sup> für Ar steht auch durch Umsetzung von Ethen mit Verbindungen der Formel (Va)



5

in der

Y für Chlor, Brom-Iod oder ein Sulfonat steht und

10

Ar vorstehend genannte Bedeutung besitzt, in Gegenwart eines Katalysts gewonnen werden, wobei insbesondere nachstehend beschriebene Vorzugsbereiche für Katalysatoren, Reaktionsparameter und Base gelten und wobei die weitere Verknüpfung gemäß Schritt a) ohne Zwischenisolierung der Verbindung der Formel (V) erfolgt.

15

Als besonders wertvolle Zwischenprodukte sind die Verbindungen der Formel (VI) von der Erfindung ebenfalls umfasst. Das gilt sowohl für die reinen cis- und trans-konfigurierten Verbindungen der Formel (VI) als auch für beliebige Mischungen davon. Die vorstehend genannten Vorzugsbereiche gelten analog.

20

Als Verbindungen der Formel (VI) seien genannt:

25

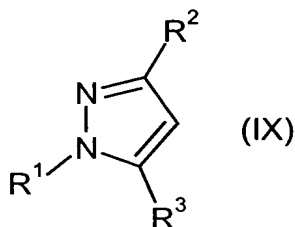
4-Ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazolyl-3,5-bis(trifluormethyl)-benzol, 4-Ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Chlorethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Bromethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Methoxycarbonyl-ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Ethoxycarbonyl-ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol und 4-(2-iso-Propoxycarbonyl-ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol.

30

Die als Edukte verwendeten Verbindungen der Formel (IV), in der Hal für Iod steht sind teilweise literaturbekannt oder analog zur Literatur synthetisierbar.

Verbindungen der Formel (IV) in der Hal für Brom oder Chlor steht sind als bevorzugte Edukte ebenfalls von der Erfindung umfasst und beispielsweise durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (IX)

5



in der

10 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander die vorstehend genannte Bedeutung besitzen, mit Brom, Chlor oder Interhalogenverbindungen von Brom und Chlor in Gegenwart einer Säure mit einem pK<sub>s</sub>-Wert von 3 oder weniger, bevorzugt 0 oder weniger erhältlich.

15 Als Verbindungen der Formel (IV) seien genannt: 4-Brom-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol und 4-Chlor-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol.

Halogenierungen sind gemäß Schritt b) dann notwendig, wenn im Fall I) R<sup>7</sup> für Wasserstoff oder COOR<sup>8</sup> steht oder im Fall II).

20

Diese Halogenierungen können in an sich bekannter Weise beispielsweise durch Umsetzung der jeweiligen Verbindungen der Formel (VI) mit Brom, Chlor oder Interhalogenverbindungen von Brom und Chlor, Sulfonylchlorid oder -bromid oder Phosphorpentachlorid oder -bromid, gegebenenfalls in Gegenwart eines unter Reaktionsbedingungen zu mindestens 90% inerten, organischen Lösungsmittels erfolgen. Bevorzugt ist der Einsatz von Chlor oder Brom, besonders bevorzugt der Einsatz von Brom.

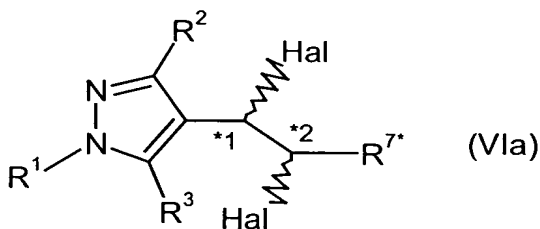
25

Solche organischen Lösungsmittel können insbesondere sein:

Aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die Reaktionstemperatur kann bei den Halogenierungen beispielsweise -20 bis 150°C, bevorzugt 20 bis 100°C, der Reaktionsdruck beispielsweise 0,5 bis 100 bar, bevorzugt 0,9 bis 5 bar betragen, wobei Umgebungsdruck noch weiter bevorzugt ist.

Bei den Halogenierungen entstehen Verbindungen der Formel (VIa), die von der Erfindung ebenfalls in der Gesamtheit der möglichen Stereoisomeren umfasst sind. Dies sind insbesondere die (R)-\*1-(S)-\*2-, (R)-\*1-(R)-\*2-, (S)-\*1-(S)-\*2- und (S)-\*1-(R)-\*2-Isomeren. Dabei besitzen in der Formel (VIa)



$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die vorstehend genannten Bedeutung einschließlich der genannten Vorzugsbereiche und

$R^{7*}$  die vorstehend genannten Bedeutung einschließlich der genannten Vorzugsbereiche für  $R^7$  besitzt, wobei jedoch für  $R^{7*}$  die Bedeutung Halogen ausgenommen ist und Hal steht jeweils unabhängig für Brom oder Chlor besonders bevorzugt für Chlor.

Als bevorzugte Verbindungen der Formel (VIa) seien genannt:

4-(1,2-Dichlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(1,2-Dibrom-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(1-Brom-2-chlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Brom-1-chlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Methoxycarbonyl-1,2-dibrom-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Methoxycarbonyl-1,2-dichlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol und 4-(2-Ethoxycarbonyl-1,2-dichlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol.

10 Eliminierungen sind gemäß Schritt b) im Fall I) oder im Fall II) nötig.

Die Eliminierungen können in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Base durchgeführt werden.

15 Als organische Lösungsmittel für die Eliminierung sind beispielsweise geeignet: Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Alkohole wie Methanol, Ethanol und iso-Propanol; Sulfone wie Tetramethylensulfon und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, wobei Dimethylsulfoxid bevorzugt ist. Gegebenenfalls kann auch in einem zweiphasigen Gemisch gearbeitet werden, wobei es  
20 vorteilhaft sein kann Phasentransferkatalysatoren einzusetzen. Ein solches zweiphasige Gemisch besteht beispielsweise aus wässriger Kaliumhydroxid-Lösung, Toluol und PEG 600.

Als Basen können beispielsweise eingesetzt werden:

25 Erdalkali- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithium-diethylamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Di-isopropyl-ethylamin, Piperidin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Di-  
30 azabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU) sowie N-heteroaromatische Verbindungen wie beispielsweise Pyridin und 3-N,N-Dimethylaminopyridin.

Insbesondere für die Eliminierung von Chlorethenylverbindungen haben sich Kombinationen von lithiumorganischen Verbindungen in verschiedenen Ethern, Hydride und Amide in Ammoniak, Dimethylsulfoxid oder flüssigem Ammoniak und Kalim-  
5 tert.-Butanolat in verschiedenen Ethern bewährt.

Die Eliminierungen können beispielsweise bei Temperaturen von -20 bis 200°C durchgeführt werden, bevorzugt bei 20 bis 180°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 180°C.

10 Die Reaktionsdauer kann beispielsweise 0.5 bis 72 Stunden, bevorzugt 2 bis 24 Stunden betragen.

Der Druck bei der Eliminierung ist unkritisch und kann beispielsweise 0,5 bis  
15 100 bar, bevorzugt 0,8 bis 3 bar betragen. Besonders bevorzugt ist Umgebungsdruck.

Geht der Eliminierung eine Halogenierung voraus kann in einer bevorzugten Ausführungsform auf eine Zwischenisolierung und/oder Reinigung der Verbindungen der Formeln (VIa) verzichtet werden.

20 Gemäß Schritt b) in Variante i) werden Verbindungen der Formel (VII) erhalten, die von der Erfindung ebenfalls umfasst sind. Die vorstehend genannten Vorzugsbereiche für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gelten entsprechend.

25 Als besonders bevorzugte Verbindung der Formel (VII) sei genannt:  
4-Ethynyl-1,5-dimethyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol .

Bevorzugte Katalysatoren sind Katalysatoren, die Palladium enthalten.  
In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei den Umsetzungen in Gegenwart von  
30 Katalysator weiterhin Base zugesetzt, bei Umsetzungen von Alkinen darüberhinaus vorzugsweise Kupfersalz.

Als Katalysatoren, die Palladium enthalten, werden beispielsweise und bevorzugt Palladiumkomplexe eingesetzt.

5 Palladiumkomplexe können beispielsweise aus Palladium-Verbindungen und Liganden in der Reaktionslösung erzeugt werden, oder in Form bereits isolierter Palladium-Komplexe eingesetzt werden, bevorzugt ist die Erzeugung von Palladiumkomplexen in der Reaktionslösung.

10 Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als isolierte Palladium-Komplexe beispielsweise Palladium-Komplexe geeignet, die als Liganden Phosphorverbindungen wie z.B. Phosphine, Phosphite, Phosphonite oder Mischungen davon, bevorzugt Phosphine enthalten.

15 Als Palladium-Komplexe, die als Liganden Phosphorverbindungen enthalten können beispielsweise und bevorzugt solche der Formel (Xa) verwendet werden,



in der

20

$\text{L}^1$  für jeweils eine Monophosphorverbindung oder

$\text{L}^1_2$  zusammen für ein Diphosphorverbindung und

25 An für ein Anion, bevorzugt für Chlorid, Bromid, Iodid, Acetat, Propionat, Allyl oder Cyclopentadienyl steht

oder solche der Formel (Xb)

30





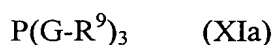
in der

n für 2, 3 oder 4 und

5 in der

$L^2$  jeweils für eine Monophosphorverbindung oder ein halbes Äquivalents einer Diphosphorverbindung stehen kann.

10 Monophosphorverbindungen sind beispielsweise und bevorzugt solche der Formel (XIa)



15 in der

G jeweils unabhängig voneinander und unabhängig von  $R^9$  fehlt oder für Sauerstoff steht und die Reste  $R^9$  jeweils unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $R^{10}$  substituiertes Phenyl-, Naphtyl- oder Ferrocenyl stehen, wobei

$R^{10}$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Chlor, Fluor-,  $N(C_1-C_6-Alkyl)_2$ ,  $CO_2-(C_1-C_6-Alkyl)$ ,  $-CON(C_1-C_6-Alkyl)_2$ , Cyano- oder  $CO(C_1-C_6-Alkyl)$  steht.

25

Besonders bevorzugte Monophosphorverbindungen sind solche der Formel (XIa), in der G fehlt und  $R^9$  für unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $R^{10}$  substituiertes Phenyl- oder Naphtyl- oder Ferrocenyl stehen, wobei

30

$R^{10}$  für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Chlor oder Fluor steht.

Noch weiter bevorzugt sind als Monophosphorverbindungen Triphenylphosphan, Phenyl-di(tert.-butyl)phosphin und Tri-(tert.-butyl)phosphin.

- 5 Diphosphorverbindungen können beispielsweise und bevorzugt solche Formel (XIb) sein,



- 10 in der

G jeweils unabhängig voneinander und unabhängig von  $R^{11}$  und Z fehlt oder für Sauerstoff steht und

- 15 die Reste  $R^{11}$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl oder für unsubstituiertes, ein-, zwei oder dreifach durch  $R^{12}$  substituiertes Phenyl-, Naphtyl- oder Heteroaryl mit 5 bis 12 Gerüstkohlenstoffatomen stehen, wobei

- 20  $R^{12}$  jeweils unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Fluor- oder Cyano- und

Z für einen unsubstituierten oder substituierten Rest aus der Gruppe  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,2-Cyclohexyl, 1,1'-Ferrocenyl, 1,2-Ferrocenyl, 2,2'-(1,1'-Binaphtyl) und 1,1'-Biphenyl steht.

25

Bevorzugte Diphosphorverbindungen sind 1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan, 1,4-Bis(diisopropylphosphino)butan, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl.

- 30 Bevorzugt werden Komplexe eingesetzt, die als Liganden Monophosphorverbindungen enthalten.

Bevorzugte isolierte Palladiumkomplexe sind Palladium(II)bis(triphenylphosphin)-dichlorid, Palladium(II)bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorid, Palladium(II)bis-di-tert.-butylphenylphosphindichlorid, Palladium(II)bis-tri-tert.-butylphosphindichlorid, Palladium(0)tricyclohexylphosphandiallylether-Komplex, Palladium(0)bis-tricyclohexylphosphan und Palladium(0)tetrakis-triphenylphosphan.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Palladiumkatalysatoren Palladiumkomplexe bevorzugt, die aus Palladium-Verbindungen und Liganden in der Reaktionslösung erzeugt werden.

Als Palladiumverbindungen können beispielsweise und bevorzugt eingesetzt werden: Palladium(0)dibenzylidenacetone-Komplexe oder Allylpalladiumchlorid oder -bromid oder solche der Formel (XIIa),



in der

$\text{Y}^1$  für ein Anion, bevorzugt für Chlorid, Bromid, Acetat, Propionat, Nitrat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Acetylacetonat, Allyl oder Cyclopentadienyl steht,

oder Palladiumverbindungen der Formel (XIIb)



in der

$\text{Y}^2$  für ein Anion, bevorzugt Chlorid, Bromid, Acetat, Methansulfonat, Nonafluorbutansulfonat oder Trifluormethansulfonat Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat steht und

L<sup>3</sup> jeweils für ein Nitril, bevorzugt Acetonitril, Benzonitril oder Benzylnitril, oder ein Olefin, bevorzugt Cyclohexen oder Cycloocten, steht, oder

5 L<sub>2</sub><sup>3</sup> zusammen für ein Diolefin, bevorzugt Norbornadien oder 1,5-Cyclooctadien steht,

oder Palladiumverbindungen der Formel (XIIc)



10

wobei

Y<sup>3</sup> für ein Halogenid, bevorzugt Chlorid oder Bromid steht und

15 M für Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium oder organisches Ammonium steht.

Bevorzugt sind als Palladiumverbindungen Palladium(II)acetat, Palladium(II)chlorid, Palladium(II) bromid, Palladium(II)propionat, Palladium(II)acetylacetonat, Lithium-, 20 Natrium- oder Kaliumtetrachloropalladat, Palladium(II)chlorid-bis-benzonitril, Palladium(II)chlorid-bis-acetonitril.

Bevorzugt werden für die Erzeugung von Palladiumkomplexen in der Reaktionslösung als Liganden Phosphorverbindungen der Formeln (XIa) und (XIb) verwendet, 25 wobei Monophosphorverbindungen der Formel (XIa) noch weiter bevorzugt sind. Die genannten Vorzugsbereiche gelten dabei in gleicher Weise.

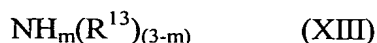
Das molare Verhältnis von Phosphor zu Palladium in der Reaktionsmischung kann beispielsweise 1:1 bis 10:1 betragen, 2:1 bis 5:1 ist bevorzugt, besonders bevorzugt 30 ist 3:1 bis 4:1.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann das molare Verhältnis von Verbindungen der Formel (IV) zu Palladium beispielsweise 10 bis 20000 betragen, bevorzugt ist ein Verhältnis von 100 bis 5000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 2000.

- 5 Die Reaktionen, die erfindungsgemäß in Gegenwart von Katalysator durchgeführt werden, werden vorzugsweise in Gegenwart mindestens einer, bevorzugt einer Base durchgeführt.

Geeignete Basen sind beispielsweise Amine der Formel (XIII)

10



in der

- 15 m null, eins oder zwei ist und

die Reste  $\text{R}^{13}$  jeweils unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{15}$ -Arylalkyl stehen oder jeweils zwei oder drei der Reste  $\text{R}^{13}$  mit dem Stickstoffatom einen mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Cyclus bilden kann.

20

Weiterhin sind als Basen N-heteroaromatische Verbindungen geeignet. Dies sind zum Beispiel gegebenenfalls substituierte Pyridine wie insbesondere Pyridin, 2,6-Bis-diisopropylpyridin und Dimethylaminopyridin.

25

Weiterhin sind als Basen beispielsweise Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalze aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren wie Acetate, Propionate und Benzoate und/oder Carbonate wie beispielsweise Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, Hydrogencarbonate wie beispielsweise Natriumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogencarbonat, Phosphate, Hydrogenphosphate und/oder Hydroxide wie beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid geeignet.

30

Ganz besonders bevorzugte Basen sind Diethylamin, Triethylamin, Ethyldiisopropylamin, Di-n-propylamin, Tri-n-propylamin, Di-isopropylamin, Tri-isopropylamin, Di-iso-butylamin, Tri-iso-butylamin, Dicyclohexylamin, Dicyclohexylmethylamin, Cyclohexyldimethylamin und 2,6-Bis-diisopropylpyridin eingesetzt. Für die Umsetzung von Alkinen sind Diethylamin und Triethylamin besonders bevorzugt, für die Umsetzung von Alkenen Ethyldiisopropylamin, Dicyclohexylmethylamin und Cyclohexyldimethylamin.

10 Die molare Menge der eingesetzten Base ist unkritisch und kann z.B. das 1- bis 200-fache, bevorzugt das 1- bis 3-fache und noch weiter bevorzugt das 1,0- bis 1,2-fache, bezogen auf die molare Menge der Verbindung der Formel (IV) bzw. (VII) betragen. Unter Reaktionsbedingungen flüssige basen können auch als Lösungsmittel eingesetzt werden.

15 In Umsetzungen von Alkinen, die erfindungsgemäß in Gegenwart von Katalysator durchgeführt werden, werden bevorzugt weiterhin Kupfersalze wie insbesondere Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salze eingesetzt.

20 Als Anionen dieser Salze können Halogenide, Pseudohalogenide, Carboxylate, Perfluoralkylsulfonate, Sulfate, Nitrate, Carbonate, Hydroxide verwendet werden.

Bevorzugte Halogenide und Pseudohalogenide sind Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid, Cyanat, Thiocyanat, bevorzugte Carboxylate sind Acetat und Propionat, bevorzugte Perfluoralkylsulfonate sind Triflat und Nonaflat.

Weiterhin bevorzugt sind Thioether-, Phosphit- und Phosphanaddukte an Kupfer(I)-Salze.

30 Besonders bevorzugte Kupfersalze sind Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(I)bromid-Dimethylsulfid-Komplex.

Das Kupfersalz kann beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 100 mol-% bezogen auf die Verbindungen der Formel (VII) eingesetzt werden, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 20 mol-% und besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 5 mol-%. Es können  
5 auch Kombinationen aus mehreren Salzen eingesetzt werden.

Gegebenenfalls werden die Reaktionen, die erfindungsgemäß in Gegenwart von Katalysator durchgeführt werden, in Gegenwart von organischem Lösungsmittel, bevorzugt in Gegenwart von aprotischem Lösungsmittel, besonders bevorzugt in Gegenwart von polar aprotischem Lösungsmittel durchgeführt. Dabei gelten die vor-  
10 stehenden Definitionen für aprotisch und polar entsprechend.

Besonders geeignete Lösungsmittel sind Ether wie z.B. Dioxan, THF, 1,2-Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Tetraethylenglykol-dimethylether, Amidische Lösungsmittel wie beispielsweise Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam oder Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone wie zum  
15 Beispiel Dimethylsulfoxid oder Tetramethylensulfon, Nitrile wie z.B. Acetonitril, Benzonitril und Benzylnitril und Ketone wie z.B. Dimethylketon, Diethylketon, Methyl-tert.-butylketon.

Die Reaktionstemperatur kann zum Beispiel 0°C bis 200°C, bevorzugt 50 bis 150°C und besonders bevorzugt 50°C bis 100°C betragen, der Reaktionsdruck beispielsweise 0,2 bis 100 bar. Bevorzugt ist Umgebungsdruck.  
20

Bevorzugt aber nicht obligatorisch werden die katalytischen Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Als Schutzgase kommen beispielsweise Stickstoff und Edelgase wie beispielsweise Argon oder Mischungen solcher Gase in Frage.  
25

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens legt man in einem Reaktionsgefäß die ungesättigten Verbindungen, die zu kuppelnden Halo-  
30

genverbindungen, Base, gegebenenfalls Kupfersalz, Ligand und Palladiumverbindung in einem Reaktionsgefäß gegebenenfalls mit Lösungsmittel unter Schutzgas vor und erwärmt den Ansatz unter Rühren auf die Reaktionstemperatur. Nach beendeter Reaktion gießt man die Mischung auf Wasser. Feste Produkte fallen dann aus und können abgesaugt und z.B. mit Wasser gewaschen werden. Flüssige Produkte können mit einem organischen, mit Wasser nicht oder wenig mischbaren Lösungsmittel extrahiert und beispielsweise destillativ aufgearbeitet werden.

Feste Produkte können gegebenenfalls z.B. durch Umkristallisieren oder Umfällen weiter gereinigt werden.

Es kann von Vorteil sein, die Reaktion dosierkontrolliert durchzuführen. Dosierkontrolliert heißt, dass zumindest eine Komponente ausgewählt aus ungesättigten Verbindungen, zu kuppelnden Halogenverbindungen und Palladiumverbindungen im Lauf der Reaktion zudosiert wird.

Es kann weiterhin von Vorteil sein, dem Reaktionsgemisch in katalytischen Reaktionen Radikalinhibitoren, wie z.B. 2,6-Di-tert.-butylphenol zuzusetzen, um unerwünschte Nebenreaktionen weitestgehend zu vermeiden.

Auf erfindungsgemäße Weise werden die Verbindungen der Formel (I) in guten Ausbeuten erhalten.

Die erfindungsgemäß herstellbaren Verbindungen der Formel (I) sowie die Verbindungen der Formeln (IV), (VI), (VIa) und (VII) eignen sich insbesondere zur Anwendung in einem Verfahren zur Herstellung von Agrochemikalien. Bevorzugte Agrochemikalien sind solche, die als Insektizide und Akarizide eingesetzt werden. Dies sind insbesondere solche, die in EP-A 571 326 und EP-A 1 219 173 genannt sind.



Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der leichten Durchführbarkeit und den guten Ausbeuten an Pyrazolylarylalkinen.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### 5     **Herstellung von 1,5-Dimethyl-3-trifluormethyl-1*H*-pyrazol**

187 ml (1.32 mol) Trifluoressigsäureanhydrid werden zu einer Lösung von 95.4 g (1.32 mol) Isopropenylmethylether in 265 ml tert.-Butylmethylether und 107 ml (1.32 mol) Pyridin bei einer Temperatur von 0°C bis +5°C getropft. Nach einer Reaktionszeit von 30 min bei +5°C wird die Reaktionsmischung mit 400 ml Wasser und 200 ml einer gesättigten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die Lösung wird auf eine Temperatur von – 20°C abgekühlt und tropft hierzu 70.4 ml (1.32 mol) Methylhydrazin. Man lässt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen, trocknet die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> und konzentriert die Lösung anschließend im Vakuum. Nach 15 Destillation des öligen Rückstandes resultieren 186 g (1.13 mol; 83 %) 1,5-Dimethyl-3-trifluormethyl-1*H*-pyrazol (Sdp.: 71°C / 12 mbar).

### Beispiel 2

#### 20    **Herstellung von 4-Brom-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol**

Zu einer Suspension aus 60 g (366 mmol) 1,5-Dimethyl-3-trifluormethyl-1*H*-pyrazol und 30.0 g (366 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 600 ml CHCl<sub>3</sub> werden bei 0°C insgesamt 61.9 g (388 mmol) Brom innerhalb von 2.5 h zugetropft. Nach beendeter 25 Zugabe lässt man den Ansatz auf 20°C kommen und rührt für weitere 4 d. Nach Reaktionsende wird mit 30%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, die wässrige Phase zweimal mit je 200 ml CHCl<sub>3</sub> nachextrahiert und die vereinten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Nach Umkristallisation resultieren 70.6 g (291 mmol, 80 %) 4-Brom-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol als hellgelber Feststoff. 30

**Beispiel 3****Herstellung von 4-Ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol**

5 10.0 g (41.2 mmol) 4-Brom-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 92.4 mg (0.41 mmol) Palladiumacetat und 302 mg (0.82 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid werden zusammen mit 366 mg (1.65 mmol) Di(tert.-butyl)phenylphosphan, 8.84 g (45.3 mmol) Dicyclohexylmethylamin und Dimethylacetamid (34.3 ml) in den Glaseinsatz eines Autoklaven eingewogen und unter Schutzgas-Atmosphäre gesetzt.

10 Anschließend werden bei 20°C 30 bar Ethylen aufgedrückt und der Reaktionsansatz für 30 h bei 130°C gerührt. Nach Reaktionsende wird abgekühlt, auf kalte verdünnte Salzsäure gegossen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten, über Magnesiumsulfat getrockneten organischen Phasen werden eingeengt. Das Produkt wird als braunes Öl in 83 %iger Ausbeute erhalten.

15

**Beispiel 4****Herstellung von 4-(1,2-Dibromomethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol**

20

Zu einer Lösung aus 7.50 g (34.2 mmol) 4-Ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol in 100 ml CHCl<sub>3</sub> werden bei 0°C insgesamt 5.73 g (35.9 mmol) Brom innerhalb von 0.5 h zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man den Ansatz auf 20°C kommen und rührt für weitere 20 h bei dieser Temperatur. Zur Vervollständigung der Reaktion werden weitere 1.20 g (7.51 mmol) Brom zugetropft und rührt weitere 48 h bei 50°C. Nach Reaktionsende wird mit 30%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml CHCl<sub>3</sub> nachextrahiert und die vereinten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Man erhält 7.3 g (20.9 mmol, 61%) 4-(1,2-Dibromomethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol als rotbraunes Öl.

25

30

**Beispiel 5****Herstellung von 4-Ethynyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol**

- 5 7.3 g (20.9 mmol) 4-(1,2-Dibromethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol werden in 5 ml Toluol aufgenommen und zusammen mit einer 60%igen wässrigen KOH Lösung (10 ml) und 1.2 g Polyethylenglycol 600 für 12 h auf 70°C erhitzt. Nach Reaktionsende werden die beiden Phasen getrennt, die wässrige Phase mit To-  
luol extrahiert und die vereinten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und  
10 eingeeengt. Das Produkt wird als Feststoff in 81 %iger Ausbeute erhalten

**Beispiel 6****Herstellung von 4-(2-Chlorethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol**

- 15 2.00 g (8.23 mmol) 4-Brom-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol, 18.5 mg (0.08 mmol) Palladiumacetat und 60.3 mg (0.165 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid werden zusammen mit 73.2 mg (0.329 mmol) Di(tert.-butyl)phenylphosphan, 1.77 g (9.05 mmol) Dicyclohexylmethylamin 9.1 mg (0.082 mmol), Hydrochinon  
20 und Dimethylacetamid (22.8ml) in den Glaseinsatz eines Autoklaven eingewogen und unter Schutzgas-Atmosphäre gesetzt. Anschließend werden bei 20°C 2.57 g (41.2 mmol) Vinylchlorid zudosiert und der Reaktionsansatz für 30 h bei 130°C gerührt. Nach Reaktionsende wird abgekühlt, auf kalte verdünnte Salzsäure gegossen und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten, über Magnesiumsulfat getrockneten or-  
25 ganischen Phasen werden eingeeengt. Das Produkt wird als Feststoff in 69 %iger Ausbeute erhalten.

### Beispiel 7

#### **Herstellung von 4-Ethynyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol**

- 5 1.27 g (5.67 mmol) 4-(2-Chlorethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol werden in 40 ml trockenem THF gelöst und unter Schutzgas-Atmosphäre gestellt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 0°C trägt man 1.91 g (17.0 mmol) Kaliumtert.-butylat ein und rührt nach vollständiger Zugabe für 3 h bei 20°C. Nach Reaktionsende fügt man eine gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (25 ml) hinzu und extrahiert zwei-
- 10 mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die vereinten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird als Feststoff in 79 %iger Ausbeute erhalten.

### Beispiel 8

- 15 **Herstellung von 4-Ethynyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazolyl-3,5-bis(trifluormethyl)benzol**

- 183 mg (0.983 mmol) 4-Ethynyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazol, 2.3 mg (0.01 mmol) Palladiumacetat und 3.9 mg (0.02 mmol) Kupfer(I)iodid werden in
- 20 einen Rundkolben eingewogen und unter Schutzgas gesetzt. Anschließend werden 9.1 mg (0.04 mmol) Di(tert.-butyl)phenylphosphan, 300 mg (1.03 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol, 137 mg (1.08 mmol) Cyclohexyldimethylamin und Dimethylacetamid (5 ml) zugegeben und 12h auf 110°C erhitzt. Nach Reaktionsende wird abgekühlt, auf kalte verdünnte Salzsäure gegossen und mit Ether extrahiert. Die
- 25 vereinigten, über Magnesiumsulfat getrockneten Etherphasen werden eingeeengt. Das Produkt wird als Feststoff in 85 % Ausbeute erhalten.

**Beispiel 9**

**Herstellung von 4-Ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazolyl-3,5-bis(trifluormethyl)benzol**

5

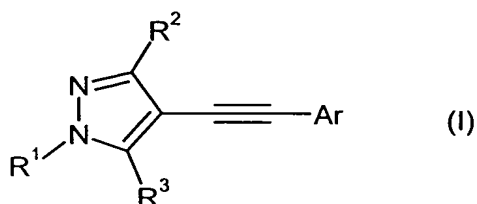
10 g 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol werden mit 11 ml Cyclohexyldimethylamin und 30 ml Dimethylacetamid vermischt und entgast. 38 mg Palladiumacetat und 152 mg Di(tert.-butyl)phenylphosphan werden in 5 ml Dimethylacetamid gelöst und zum Ansatz gegeben. Die Mischung wird in einen Autoklaven überführt und mit 30 bar Ethylen beaufschlagt. Dann wurde auf 110 °C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Am Reaktionsende wurde abgekühlt und der Druck abgelassen. Anschließend wurden 8,3 g 1,5-Dimethyl-3-trifluormethyl-1*H*-pyrazol zur Reaktionsmischung gegeben und der Ansatz für 12 h auf 130°C erhitzt. Danach wurde abgekühlt, auf Wasser gegeben und mit Toluol aufgearbeitet. Ausbeute über beide Schritte: 10,5 g (76 %) leicht bräunlicher Feststoff.

10

15

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I),



in der

$R^1$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Fluoralkyl oder Reste der Formel (II) steht



und

$R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy,  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryloxy,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylalkoxy, Chlor, Fluor, Cyano, freies oder geschütztes Formyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Fluoralkylthio,  $C_1$ - $C_{12}$ -Fluoralkoxy oder Reste der Formeln (IIIa) bis (IIIf) stehen,

A-B-D-E	(IIIa)	A-E	(IIIb)
A-SO <sub>2</sub> -E	(IIIc)	A-B-SO <sub>2</sub> R <sup>5</sup>	(III d)
A-SO <sub>3</sub> W	(IIIe)	A-COW	(III f)

wobei in den Formeln (II) und (IIIa) bis (IIIf)

A fehlt oder für einen  $C_1$ - $C_8$ -Alkylen-,  $C_1$ - $C_8$ -Alkenylen- oder  $C_1$ - $C_8$ -Fluoralkylenrest steht und

B fehlt oder für Sauerstoff, Schwefel oder  $\text{NR}^4$  steht, wobei

5

$\text{R}^4$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{15}$ -Arylalkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl steht und

D für eine Carbonyl-Gruppe steht und

E für  $\text{R}^5$ ,  $\text{OR}^5$ ,  $\text{NHR}^6$  oder  $\text{N}(\text{R}^6)_2$  steht,

10

wobei

$\text{R}^5$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{15}$ -Arylalkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl und

15

$\text{R}^6$  jeweils unabhängig für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{15}$ -Arylalkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl steht oder  $\text{N}(\text{R}^6)_2$  zusammen für einen cyclischen Aminorest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen steht und

20

W für  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , oder  $\text{OM}$  steht, wobei M ein Alkalimetallion, ein halbes Äquivalent eines Erdalkalimetallions, ein Ammoniumion oder ein organisches Ammoniumion steht und

25

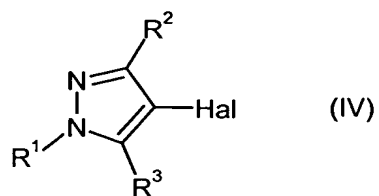
Ar für einen mono-, bi- oder tricyclischen aromatischen Rest mit insgesamt 5 bis 18 Ringatomen steht, wobei pro Cyclus höchstens ein Ringatom ausgewählt ist aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff und wobei der mono-, bi- oder tricyclische aromatische Rest gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiert ist,

30

dadurch gekennzeichnet, dass

- in einem Schritt a) die Verbindungen der Formel (IV)





in der

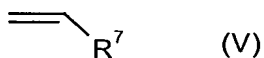
5

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht

10

durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (V)



15

in der

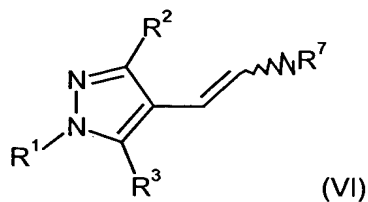
$R^7$  für Wasserstoff, Halogen, Ar oder  $\text{COOR}^8$  steht, wobei

$R^8$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{15}$ -Arylalkyl steht

20

in Gegenwart eines Katalysators

in Verbindungen der Formel (VI) überführt werden,



in der

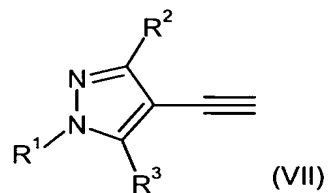
5       $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^7$  jeweils unabhängig voneinander die vorstehend genannte Bedeutung besitzen

und

10      •      in einem Schritt b)

I)      für den Fall, dass  $R^7$  für Wasserstoff, Halogen oder  $\text{COOR}^8$  steht

15      i)      die Verbindungen der Formel (VI) gegebenenfalls nach Halogenierung durch Eliminierung in Verbindungen der Formel (VII) überführt werden



20      in der

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander die vorstehend genannte Bedeutung besitzen

25      und

- ii) die Verbindungen der Formel (VII) durch Umsetzung mit Verbindungen der Formel (VIII)

5

Hal-Ar (VIII)

in der

10

Ar die vorstehend genannte Bedeutung besitzt und Hal für Chlor, Brom oder Iod steht in Gegenwart eines Katalysators in Verbindungen der Formel (I) überführt werden

15

- II) und für den Fall, dass  $R^7$  für Ar steht, die Verbindungen der Formel (VI) durch Halogenierung und Eliminierung in Verbindungen der Formel (I) überführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  für Wasserstoff, Phenyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht.

20

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2$  für  $C_1$ - $C_{12}$ -Fluoralkyl steht.

25

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{14}$ -Aryl oder folgende Reste steht:

$-CH_2CN$ ,  $-CH_2COO(C_1-C_8-alkyl)$ ,  $-CH_2COO(C_5-C_{14}-Aryl)$ ,  $-CH_2CONH(C_1-C_8-alkyl)$ ,  $-CH_2CON(C_1-C_8-alkyl)_2$ ,  $-C(=CHOCH_3)COO(C_1-C_8-alkyl)$ ,  $C(=CHOCH_3)COO(C_5-C_{14}-Aryl)$ ,  $-C(=CHOCH_3)CONH(C_1-C_8-alkyl)$ , und  $-C(=CHOCH_3)CON(C_1-C_8-alkyl)_2$ .

30

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Ar für einen Phenyl oder Pyridylrest steht, der nicht, einfach, zweifach oder dreifach mit Resten substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe Chlor, Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Fluoralkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino, Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)siloxyl oder Resten der Formeln (IIIa) bis (IIIf) mit der in Anspruch 1 genannten Bedeutung.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>7</sup> für Wasserstoff, Brom, Chlor, COO-Methyl, COO-Ethyl, COO-Phenyl, COO-iso-Propyl oder COO-tert.-Butyl steht.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass 4-Ethynyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazolyl-3,5-bis(trifluormethyl)benzol hergestellt wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Halogenierungen durch Umsetzung der jeweiligen Verbindungen der Formel (VI) mit Brom, Chlor oder Interhalogenverbindungen von Brom und Chlor gegebenenfalls in Gegenwart eines unter Reaktionsbedingungen zu mindestens 90% inerten, organischen Lösungsmittels erfolgen.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur bei den Halogenierungen -20 bis 150°C beträgt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Eliminierungen in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Base durchgeführt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass für die Eliminierung polare, aprotische Lösungsmittel verwendet werden.

5 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Basen eingesetzt werden: Erdalkali- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, tertiäre Amine sowie N-heteroaromatische Verbindungen.

10 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Eliminierungen bei Temperaturen von -20 bis 200°C durchgeführt werden.

15 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass bei Eliminierungen, denen eine Halogenierung vorausgeht auf eine Zwischenisolierung und/oder Reinigung der Zwischenprodukte verzichtet wird.

20 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzungen in Gegenwart von Katalysator weiterhin in Gegenwart von Base durchgeführt werden.

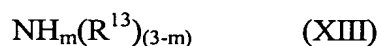
25 16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren solche eingesetzt werden, die Palladium enthalten.

30 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass Palladiumkomplexe eingesetzt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Palladiumkomplexe bereits isolierter Palladium-Komplexe oder solche eingesetzt werden, die aus Palladium-Verbindungen und Liganden in der Reaktionslösung erzeugt werden.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von zu kuppelnder Halogenverbindung zu Palladium 10 bis 20000 beträgt.

5 20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Base Amine der Formel (XIII) eingesetzt werden



10 in der

m null, eins oder zwei ist und

15 die Reste  $\text{R}^{13}$  jeweils unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -Aryl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{15}$ -Arylalkyl stehen oder jeweils zwei oder drei der Reste  $\text{R}^{13}$  mit dem Stickstoffatom einen mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Cyclus bilden kann oder N-heteroaromatische Verbindungen und/oder Alkali- und/oder Erdalkalimetallsalze aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren und/oder Carbonate, Phosphate, Hydrogenphosphate und/oder Hydroxide.

20 21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzungen von Alkinen in Gegenwart von Katalysator weiterhin in Gegenwart von Kupfersalz durchgeführt werden.

25

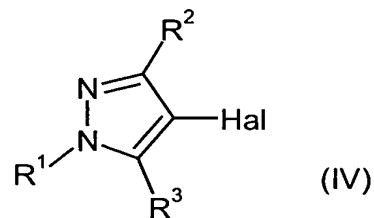
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass als Kupfersalze solche eingesetzt werden die als Anionen Halogenide, Pseudohalogenide, Carboxylate, Perfluoralkylsulfonate, Sulfate, Nitrate, Carbonate oder Hydroxide besitzen und/oder Thioether-, Phosphit- und Phosphanaddukte an Kupfer(I)-Salze.

30

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion dosierkontrolliert durchgeführt wird.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass Radikalinhibitoren zugesetzt werden.

25. Verbindungen der Formel (IV)



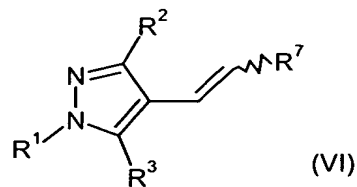
in der

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen und

Hal für Chlor oder Brom steht.

26. 4-Brom-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol und 4-Chlor-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol.

27. Verbindungen der Formel (VI)

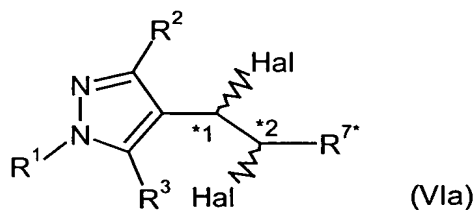


in der

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^7$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

28. 4-Ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazolyl-3,5-bis(trifluoromethyl)benzol, 4-Ethenyl-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Chlorethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Bromethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Methoxycarbonyl-ethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Ethoxycarbonyl-ethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol und 4-(2-iso-Propoxy-carbonyl-ethenyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol.

29. Verbindungen der Formel (VIa)



in der

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung und  $R^{7*}$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung für  $R^7$  besitzen, wobei jedoch für  $R^{7*}$  die Bedeutung Halogen ausgenommen ist, und

Hal für Brom oder Chlor steht.

30. 4-(1,2-Dichlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(1,2-Dibrom-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(1-Brom-2-chlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Brom-1-chlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Methoxycarbonyl-1,2-dibrom-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-



Methoxycarbonyl-1,2-dichlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol, 4-(2-Ethoxycarbonyl-1,2-dibrom-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol und 4-(2-Ethoxycarbonyl-1,2-dichlor-ethyl)-1,5-dimethyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol.

5

31. Verwendung von Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 25 bis 29 oder Verbindungen, die nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24 hergestellt wurden Anspruch zur Anwendung in einem Verfahren zur Herstellung von Agrochemikalien.

10

32. Verwendung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass Agrochemikalien solche sind, die als Insektizide und Akarizide eingesetzt werden.

**Pyrazolylarylalkine**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Pyrazolylarylalkine und ihre Verwendung, ein Verfahren zur Herstellung von Pyrazolylarylalkinen sowie Zwischenprodukte.